Ueber Hydrazino- und Azidosulfonsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt

von der Philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Berlin

von

August Vockerodt
aus Ohrdruf (Thüringen).

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Tag der Promotion: 14. Oktober 1914.

Referenten:

Prof. Dr. **Fischer**.
Prof. Dr. **Beckmann**.

Emil Ebering, Berlin NW. 7, Mittelstr. 39.

Dem Andenken meines Vaters

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546508_0069

Theoretischer Teil.

Im Jahre 1834 stellte Rose[1] durch Einwirkung von Schwefeltrioxyd auf trockenes Ammoniak die erste der sogenannten Schwefelstickstoffsäuren dar. Rose nannte das Reaktionsprodukt „wasserfreies schwefelsaures Ammonium, $2NH_3, SO_3$“. Später[2] unterschied er zwei Modifikationen, die er als Sulfatammon und Parasulfatammon bezeichnete. Durch Fällen des Sulfatammons mit Bleiacetat und Zerlegen des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff erhielt er ein Produkt, das er Sulfammonsäure oder Parasulfammonsäure nannte. Einige Jahre später entdeckte Fremy[3] eine ganze Anzahl der zur Klasse der Schwefelstickstoffsäuren gehörenden Verbindungen; er erhielt sie in Form ihrer Kaliumsalze bei der Einwirkung von schwefligsaurem Kalium auf salpetrigsaures Kalium. Fremy enthielt sich jedes Urteils über die Konstitution dieser Verbindungen und stellte, entsprechend dem damaligen Stand der chemischen Forschung, lediglich ihre empirische Zusammensetzung fest, z. B. $2S_2O_2, N_2O_3, 3H_2O = 2NH_3, 2SO_3, 2SO_2$; diese Verbindung nannte er Sulfamidinsäure. Nach diesen Vorarbeiten untersuchte im Jahre 1870 Claus[4], zum Teil in

1. Pogg. Annal. 33 (1834), S. 245.
2. Pogg. Annal. 42 (1837), S. 415 und 61 (1844), S. 397.
3. Liebigs Annal. 56 (1845), S. 315.
4. Claus u. Koch, Liebigs Annal. 152, S. 336; Claus, Liebigs Annal. 152, S. 351 und Liebigs Annal. 158, S. 52 u. 194.

Gemeinschaft mit Koch, die Fremyschen Verbindungen von neuem und stellte Konstitutionsformeln dafür auf. Mußten letztere auch später auf Grund eingehenderer Forschungen durch andere ersetzt werden, so ist doch festzustellen, daß der Kern derselben unserer heutigen Auffassung entspricht. Nach Claus sind alle diese Verbindungen Kaliumsalze von Sulfosäuren; sie enthalten als Charakteristikum die Gruppe SO_3K an Stickstoff gebunden, und zwar, wie Claus annahm, bei einigen an dreiwertigen, bei den meisten aber an fünfwertigen Stickstoff.

Als dann im Jahre 1876 Berglund die Einwirkungsprodukte von trockenem Schwefeltrioxyd auf Ammoniak aufs neue untersuchte, fand er Widersprüche zwischen einigen Reaktionen und den von Claus angegebenen Formeln. Es gelang ihm, einige dieser Widersprüche zu lösen, indem er den betreffenden Verbindungen eine andere Konstitution zuschrieb und sie entsprechend benannte, z. B. das Einwirkungsprodukt von Schwefeltrioxyd auf Ammoniak „imidosulfonsaures Ammonium". In einer ausführlichen schwedischen Abhandlung[5] zeigte er den Zusammenhang zwischen seiner neuen Auffassung und der alten von Rose, Fremy und Claus. Roses Parasulfammonsäure, Fremys Sulfamidinsäure und Claus' Disulfammonsäure sind identisch mit dem Ammoniumsalz der Imidosulfosäure. Ebenso konnte er den Zusammenhang der Amido- und der Nitrilosulfonsäure mit den von Rose und Fremy dargestellten Verbindungen nachweisen.

---

5. Lunds universitets Arskrift 12 u. 13. Kurze Mitteilung in den Ber. d. d. chem. Ges. 9 (1896), S. 252.

Rashig war es endlich, der in einer denkwürdigen, in den Annalen der Chemie[6] veröffentlichten Abhandlung das Gebiet der bis dahin bekannten Schwefelstickstoffsäuren nahezu vollkommen aufzuklären vermochte. Er legte den engen Zusammenhang der von Berglund noch nicht aufgeklärten und namentlich der Fremyschen Säuren mit dem Ammoniak und dem Hydroxylamin klar und gab den Verbindungen eine Nomenklatur, die noch heute die übliche ist. Rashig faßte die sich bei der Einwirkung von SO_2 auf HNO_2 je nach Konzentration, Temperatur und den Mengenverhältnissen bildenden Produkte in folgende Uebersicht zusammen:

$N(SO_3K)_3$ Nitrilosulfonsaures Kalium			
$NH(SO_3K)_2$ Imidosulfonsaures Kalium	$OH.N(SO_3K)_2$ Hydroxylamindisulfons. K.		
$NH_2(SO_3K)$ Amidosulfonsaures Kalium	$OH.NH(SO_3K)$ Hydroxylaminmonos. Kalium	$(OH)_2N(SO_3K)$ Dihydroxylaminsulfons. Kalium	
NH_3 Ammoniak	$OH.NH_2$ Hydroxylamin	$(OH)_2NH$ Dihydroxylamin	$(OH)_3N$ Salpetrige Säure

Nach Rashig entsteht zuerst durch Addition von 1 Mol schweflige Säure an 1 Mol salpetrige Säure die Dihydroxylaminsulfosäure resp. ihr Kaliumsalz

$$H_2SO_3 + HNO_2 = (OH)_2NSO_3H$$

und durch weitere Reaktion des letzteren mit einem oder mehreren Molekülen der einen oder der anderen Säure die übrigen Salze. Man kennt die Nitrolosulfonsäure, $N(SO_3H)_3$, und die Hydroxylamindisulfosäure, $N(OH)(SO_3H)_2$, nur in Form ihrer Salze, die Imidosulfonsäure,

6. Liebigs Annal. 241 (1887), S. 161.

$NH(SO_3H)_2$, und die Hydroxylaminmonosulfosäure, $NH(OH)(SO_3H)$, auch in freiem Zustande in wässriger Lösung und schließlich die Amidosulfonsäure oder Sulfamidinsäure, NH_2SO_3H, eine starke, einbasische Säure, die in wässriger Lösung schon von Rose erhalten wurde, auch in festem kristallisierten Zustand. Sie stellt farblose, bei 200° schmelzende, im Wasser leicht lösliche Kristalle dar, deren wässrige Lösung sich durch einen erheblichen Grad der Beständigkeit auszeichnet. Erst bei stundenlangem Kochen mit Salzsäure zersetzt sie sich in Schwefelsäure und Ammoniak.

Während also die Sulfosäuren des Ammoniaks und seines Hydroxylderivates, des Hydroxylamins, schon geraume Zeit bekannt sind, waren die Sulfosäuren des Amidoderivates des Ammoniaks, des Hydrazin, bisher noch so gut wie unbekannt, obgleich es nicht an Versuchen gefehlt hat, diese Verbindungen darzustellen.

Zur Darstellung von Sulfaminsäuren überhaupt gibt es, abgesehen von einigen speziellen Methoden zur Darstellung der einen oder anderen Säure, vor allem die folgenden vier Wege:

1. Direkte Einwirkung von Schwefeltrioxyd auf das Amin:

$$RNH_2 + SO_3 = RNH.SO_3H.$$

Dieser Methode bedienten sich Beilstein und Wiegand zur Darstellung der Sulfosäuren aliphatischer Amine.

2. Die Methode von Emil Fischer mit Kaliumpyrosulfat als Sulfonierungsmittel, angewandt zur Darstellung der Sulfosäuren aliphatischer und aromatischer Hydrazine.

3. Die Chloride der Schwefelsäure, Chlorsulfonsäure und

Sulfurylchlorid. Der Chlorsulfonsäure bediente sich W. Traube zur Sulfonierung aromatischer Amine, des Sulfurylchlorids bediente sich Behrend zur Darstellung aliphatischer Sulfaminsäuren.

4. Reduktion der bei Einwirkung von Bisulfit auf Diazoverbindungen entstehenden Kaliumsalze der Benzoldiazoniumsulfosäure und ihrer Homologen. So wurde von Strecker und Römer die Phenylhydrazinsulfosäure (aus der dann Emil Fischer das so wichtige Phenylhydrazin gewann) und von verschiedenen anderen Forschern eine große Anzahl von Abkömmlingen dieser Säure dargestellt.

Zur Darstellung von Hydrazinsulfosäuren benutzte nun R. Stollé[7] die von E. Fischer angegebene Methode, indem er wasserfreies Hydrazin auf Kaliumpyrosulfat einwirken ließ. Direkt aus dem Reaktionsprodukt ließ sich keine Hydrazinosulfosäure isolieren; daß aber wirklich solche gebildet war, beweist die Tatsache, daß Stollé durch Schütteln des in Wasser gelösten und mit Kaliumkarbonat neutralisierten Reaktionsproduktes mit Benzaldehyd ein Derivat der Hydrazinosulfonsäure erhielt, nämlich benzalhydrazinsulfosaures Kalium, $C_6H_5CH : N.NH.SO_3K$, allerdings nur in schlechter Ausbeute. Stollé fand, daß das Salz sich beim Kochen mit verdünnten Säuren vollständig in Benzaldehyd, Hydrazin und Schwefelsäure spaltet, daß aber beim Kochen mit Wasser allein daneben auch zweifellos noch hydrazinsulfosaures Kalium entsteht. Dies geht daraus hervor, daß die Lösung, mit Bariumchlorid und Salzsäure versetzt, in der Kälte langsam, sehr rasch beim Erwärmen, neue Mengen von Bariumsulfat abscheidet. Außer dem Kaliumsalz der Benzal-

7. Ber. d. d. chem. Ges. 32 (1899), S. 799.

hydrazinosulfonsäure isolierte Stollé noch ein basisches Bariumsalz, das er aus dem Kaliumsalz durch Zusatz von Barytlösung erhielt.

Zu demselben Produkte wie Stollé, zum benzalhydrazinsulfosaurem Kalium, gelangte Rashig[8], als er eine von Duden[9] angegebene Darstellungsmethode für Hydrazin genauer studierte. Duden hatte gefunden, daß bei vorsichtiger Reduktion des bei Einwirkung von Stickoxyd auf Kaliumbisulfit entstehenden sogenannten stickoxydschwefligsauren Kaliums, $N_2O_2SO_3K_2$, mit Natriumamalgam Hydrazin entsteht, und er vermutete, daß dabei das Kaliumsalz der Hydrazinosulfonsäure als Zwischenprodukt entsteht:

$$KO \cdot N \cdot NSO_3K + 6H =$$
$$\diagdown\!\diagup O \qquad NH_2 \cdot NH \cdot SO_3K + H_2O + KOH =$$
$$NH_2 \cdot NH_2 + K_2SO_4.$$

Rashig gelang es, die Hydrazinosulfonsäure zu fassen, und zwar in Form des erwähnten Additionsproduktes mit Benzaldehyd.

Die erste der oben erwähnten Methoden zur Darstellung eines sulfonierten Hydrazins suchten F. Ephraim[10] und H. Piotrowski anzuwenden, indem sie Schwefeltrioxyd bei möglichst tiefer Temperatur über ein Porzellanschiffchen leiteten, welches wasserfreies Hydrazin enthielt. Doch trat hierbei lediglich Reduktion des Schwefeltrioxyds zu blauem Schwefelsesquioxyd ein.

---

8. Chemiker-Ztg. 24 (1911), S. 216.
9. Ber. d. d. chem. Ges. 27 (1894), S. 3498.
10. Ber. d. d. chem. Ges. 44 (1911), S. 386.

R. Stollé[11] und K. Hofmann ließen Chlorsulfonsäureester auf hydrazinkarbonsaures Hydrazin einwirken und erhielten das Kaliumsalz der Hydrazinodisulfosäure, nach der Gleichung:

$$N_2H_3COOH, N_2H_4 + 2ClSO_3C_2H_5 + 2H_2O = N_2H_2(SO_3H)_2 + N_2H_4 + 2HCl + 2C_2H_5OH + CO_2.$$

Als Nebenprodukt entstand wenig monosulfosaures Salz, das sie aber als solches nicht zu isolieren vermochten.

Schließlich sei noch erwähnt, daß Ephraim[12] und Lasocki Nitrosulfamid mit Zinkstaub und Schwefelsäure reduzierten und glauben, dabei vorübergehend das Amid der Hydrazinosulfosäure erhalten zu haben.

Indem so die bisherigen Versuche, das Hydrazin zu sulfonieren, speziell auch die Hydrazinmonosulfosäure resp. ihre Salze in reinem Zustande zu gewinnen, nicht zum gewünschten Ergebnis geführt hatten, stellte ich neuerdings fest, daß es doch gelingt, das Ziel zu erreichen, und zwar durch eine gewisse Modifikation der von Ephraim versuchten Methode. Leitet man nämlich das Schwefeltrioxyd mit viel Luft gemischt im gasförmigen Zustand in wasserfreies Hydrazin, so wird das SO_3 von der Base nicht reduziert, wie im Ephraimschen Versuche, sondern unverändert aufgenommen, indem sich das Hydrazinsalz der Hydrazinomonosulfonsäure bildet, nach der Gleichung $2NH_2.NH_2 + SO_3 = NH_2.NH.SO_3H.N_2H_4$.

Es gelingt nicht, sämtliches Hydrazin in diese Verbindung überzuführen, da die Masse im Verlaufe der Zeit eine so dicke

11. Ber. d. d. chem. Ges. 37 (1904), S. 4523.
12. Ber. d. d. chem. Ges. 44 (1911), S. 395.

Konsistenz annimmt, daß der Gasstrom sie nicht mehr durchdringen kann. Es gelingt aber immerhin 20 % des Hydrazins in die neue Verbindung zu verwandeln.

Um von dem Reaktionsprodukt aus zu reinen Salzen der Hydrazinosulfosäure zu gelangen, verfährt man folgendermaßen:

Man trägt das Reaktionsprodukt in Wasser ein, welches genügend Baryt gelöst resp. in Aufschlämmung enthält, um die entstandene Hydrazinosulfonsäure in ihr Bariumsalz überzuführen. Darauf wird das nicht in Reaktion getretene Hydrazin, sowie der Ueberschuß an Baryt entfernt. Durch Eindampfen der zurückbleibenden Lösung erhält man das Bariumsalz der Hydrazinosulfonsäure,

$$\left.\begin{matrix} NH_2 : NH . SO_3 \\ NH_2 . NH . SO_3 \end{matrix}\right\rangle Ba + 2H_2O,$$

in farblosen Kristallen.

Nach demselben Prinzip wurden das Calciumsalz der Hydrazinosulfosäure,

$$\left.\begin{matrix} NH_2 . NH . SO_3 \\ NH_2 . NH . SO_3 \end{matrix}\right\rangle Ca + 1H_2O,$$

und das Strontiumsalz der Säure,

$$\left.\begin{matrix} NH_2 . NH . SO_3 \\ NH_2 . NH . SO_3 \end{matrix}\right\rangle Sr + 2H_2O,$$

dargestellt.

Durch doppelte Umsetzung des Bariumsalzes mit Alkali-

sulfat oder Alkalikarbonat erhält man die Alkalisalze der Hydrazinosulfonsäure. Es wurden dargestellt:

das Kaliumsalz, $NH_2.NHSO_3K$,

das Natriumsalz, $NH_2.NH.SO_3Na + 1H_2O$, und

das Ammoniumsalz, $NH_2.NH.SO_3NH_4$.

Das Ammoniumsalz ist isomer mit dem von Sabanejeff[13] dargestellten Hydrazinsalz der Amidosulfonsäure. Es ist dies einer der wenigen in der anorganischen Chemie bekannten Fälle von Isomerie: $N_2H_3SO_3H.NH_3$ isomer $NH_2.SO_3H.N_2H_4$.

Fällt man aus dem Bariumsalz das Barium mit der berechneten Menge Schwefelsäure, so erhält man die freie Hydrazinsulfonsäure selbst, zunächst in Lösung. Durch Eindampfen, am besten im Hochvakuum, erhält man die Säure in festem Zustande; sie kristallisiert in farblosen, bei 217° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln.

Die Hydrazinosulfonate sind in wässriger Lösung durchaus beständig und werden auch von Alkalien nicht gespalten. Man kann z. B. eine wässrige Lösung des Bariumsalzes mit Barytwasser oder Kalilauge kochen, ohne daß sich Schwefelsäure bildet. In dieser Beziehung gleichen die Salze der Hydrazinosulfonsäure durchaus den Salzen der Amidosulfonsäure. Sehr empfindlich sind die Salze der Hydrazinosulfonsäure jedoch gegen Mineralsäuren. Eine verdünnte wässrige Lösung des Bariumsalzes scheidet auf Zusatz von Salzsäure in der Kälte nach einigen Minuten, in der Hitze oder auf Zusatz von etwas Nitrit augenblicklich Bariumsulfat ab:

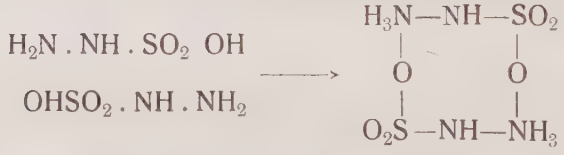
$$(N_2H_3.SO_3)_2Ba + 2H_2O = BaSO_4 + 2N_2H_4 + H_2SO_4.$$

---

13. Z. anorg. Chemie 20, 22.

Es fällt bei genügend langem Kochen alles Barium und die Hälfte des Schwefels als $BaSO_4$, während die zweite Hälfte des Schwefels als Schwefelsäure in Lösung bleibt, so daß also das Filtrat vom Bariumsulfat auf Zusatz von Bariumchlorid nochmals eine gleiche Menge Bariumsulfat abscheidet, eine Reaktion, die es bei der Analyse der Salze ermöglicht, Barium und Schwefel in einer Portion zu bestimmen.

Die freie Säure ist ebenfalls in wässriger Lösung beständig; selbst nach mehreren Tagen war in einer solchen keine Spur Schwefelsäure nachzuweisen. Gibt man aber eine Mineralsäure zu, so tritt ziemlich rasch Abspaltung von Schwefelsäure ein. Sehr beschleunigt wird der Zerfall der Säure in mineralsaurer Lösung, wenn man etwas Nitrit zufügt. In diesem Sinne angestellte quantitative Untersuchungen sind im praktischen Teile mitgeteilt. Vielleicht ist die Beständigkeit der Säure so zu erklären, daß zwei Moleküle der Säure zu einer salzartigen Verbindung zusammentreten, entsprechend der Formel:



Die Hydrazinosulfonsäure enthält noch eine der beiden Amidogruppen des Hydrazins intakt und ist infolgedessen sehr reaktionsfähig. So bildet sie leicht Kondensationsprodukte mit Aldehyden. Man erhält diese Produkte in Form von Salzen sehr leicht, einfach durch Zusammenbringen der Hydrazinosulfonate mit den Aldehyden. Besonders das Bariumsalz ist hierfür sehr geeignet, da die mit demselben entstehenden Verbindungen schwer löslich sind. So reagiert z. B. das Bariumsalz mit

Benzaldehyd unter Bildung von benzalhydrazinosulfonsaurem Barium, nach der Gleichung:

$$2C_6H_5CHO + (NH_2.NH.SO_3)_2Ba = (C_6H_5CH : N.NH.SO_3)_2Ba + 2H_2O.$$

Diese Hydrazone sind in warmem Wasser ohne merkliche Zersetzung löslich und scheiden sich beim raschen Erkalten der Lösung in reinem Zustand wieder aus. Kocht man aber ihre wässrige Lösung einige Zeit, so spaltet sich das Hydrazon rückwärts in seine Komponenten. — Einige derartige Kondensationsprodukte von Aldehyden mit hydrazinosulfonsauren Salzen sind, wie erwähnt, schon von Stollé und von Rashig dargestellt worden.

Bemerkenswert ist das Verhalten der Hydrazinosulfonate gegen Silbernitrat. Ammoniakalische Silberlösung wird durch dieselben sofort reduziert. Versetzt man aber eine nicht zu verdünnte, neutrale Lösung des Bariumsalzes mit Silbernitrat, so fällt das Silbersalz der Säure in schönen, farblosen Nadeln aus. Das Silbersalz zersetzt sich in wässriger Lösung rasch, ist aber nach dem Trocknen ziemlich beständig. Es ist das am schwersten lösliche Salz der Hydrazinosulfonsäure, soweit dieselben dargestellt sind; auch das Bleisalz ist leicht löslich.

Durch Behandeln des in Alkohol suspendierten Silbersalzes mit Jodmethyl erhält man den Methylester der Säure. Die Umsetzung beginnt schon in der Kälte, ist aber selbst nach stundenlangem Schütteln nicht quantitativ. Erst beim Kochen tritt vollständige Umsetzung ein. Der Methylester bildet eine ölige, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, mit Aether nicht mischbare Flüssigkeit, die sich durch verhältnismäßig große

Beständigkeit auszeichnet. Man kann eine wässrige Lösung des Esters längere Zeit mit verdünnter Salzsäure kochen, ohne daß sich Schwefelsäure bildet. Der Zerfall ist selbst nach zwölfstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade noch nicht quantitativ. Auch gegen salpetrige Säure ist der Ester beständiger als die Säure selbst und ihre Salze. Das beste Mittel zur Spaltung des Esters ist Behandeln mit rauchender Salzsäure. Hierbei tritt zunächst wahrscheinlich eine Verseifung des Esters zur freien Säure ein.

Während, wie erwähnt, salpetrige Säure in mineralsaurer Lösung die Hydrazinosulfonsäure sehr rasch spaltet, führt die gemäßigte Einwirkung der salpetrigen Säure auf dieselbe zu einer neuen Schwefelstickstoffsäure. Man trägt hierfür fein gepulverte Hydrazinosulfonsäure in kleinen Anteilen in eine stark abgekühlte, konzentrierte wässrige Lösung der berechneten Menge Nitrit ein. Es tritt dabei keine hydrolytische Abspaltung der Sulfogruppe ein, sondern es erfolgt lediglich Abspaltung von Wasser, und es bildet sich ein Derivat der Stickstoffwasserstoffsäure, die Stickstoffsulfonsäure oder Azidosulfonsäure:

$$NH_2.NH.SO_3H + KNO_2 = 2H_2O + N_3SOK.$$

An anorganischen Derivaten der Stickstoffwasserstoffsäure waren bis jetzt, außer ihren Salzen, nur das Chlorazid und das Jodazid, explosive Gase, bekannt; die Azidosulfonsäure ist hiermit das erste neue anorganische Derivat der Stickstoffwasserstoffsäure. Die Salze der Azidosulfosäure sind wasserlöslich und scheinen explosiver zu sein als die Azide. Während z. B. das Kaliumazid beim Erhitzen schmilzt und allmählich zerfällt, explodiert das Kaliumazidosulfonat mit scharfem Knall.

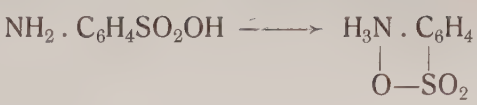
Beim Ansäuern der wässrigen Lösung der Azidosulfonate wird die in Freiheit gesetzte Azidosulfonsäure bald in Schwefelsäure und Stickstoffwasserstoffsäure gespalten. In alkalischer Lösung sind die Salze dagegen beständig. Eine Lösung des Kaliumsalzes, einige Stunden auf dem Wasserbade mit Natronlauge erhitzt, zeigte keine Schwefelsäurereaktion. Analysiert wurden das Kaliumsalz der Azidosulfonsäure, N_3SOK, und das Ammoniumsalz, $N_3SO_3NH_4$. Das Silber-, sowie das Bleisalz der Säure sind wasserlöslich; das Bariumsalz und das Calciumsalz sind hygroskopisch.

Die oben beschriebene Methode der Sulfonierung des Hydrazins läßt sich auch zur Sulfonierung anderer Basen anwenden. So wurde z. B. wasserfreies Aethylendiamin auf gleiche Art mit Schwefeltrioxyd behandelt. Das Reaktionsprodukt wird in Baryt eingetragen, das nicht in Reaktion getretene Diamin entfernt und sodann Kohlensäure in die Lösung geleitet. Dann fällt nahezu aller Baryt wieder aus, und entfernt man den in Lösung gebliebenen Rest durch Erwärmen mit Ammoniumkarbonat und engt das Filtrat vom Bariumkarbonat auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Kristallisation ein, so erhält man beim Erkalten der Flüssigkeit Kristalle, welche nicht das Ammoniumsalz der erwarteten Aethylendiaminsulfosäure sind, sondern diese Säure selbst, offenbar als inneres Salz, entsprechend der Betainformel der Aminosäuren und der Sulfanilsäure:

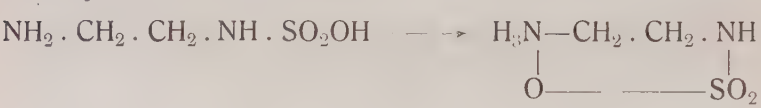
Glykokoll:

$$NH_2 . CH_2 . COOH \longrightarrow \begin{matrix} H_3N . CH_2 \\ | \quad | \\ O—CO \end{matrix}$$

Sulfanilsäure:



Aethylendiaminosulfonsäure:



Mit dieser Annahme steht die neutrale Reaktion und die Beständigkeit der Verbindung im Einklang. Kocht man nämlich eine wässrige Lösung mit Salzsäure und Bariumchlorid, so scheidet sich erst nach langem Kochen Bariumsulfat ab.

Die Verbindung ist die erste bisher dargestellte D i a m i n o s u l f a m i n s ä u r e, während die Sulfosäuren der Monamine aus den Arbeiten von Beilstein und Wiegand, W. Traube, Behrend usw., wie erwähnt, bereits in großer Anzahl bekannt sind.

Die bis jetzt dargestellten Sulfonsäuren der Stickstoffverbindungen lassen sich zu folgender Tabelle zusammenfassen, in die auch die durch Substitution der SO_3H-Gruppe am Sauerstoff entstehenden Verbindungen eingeschlossen sind:

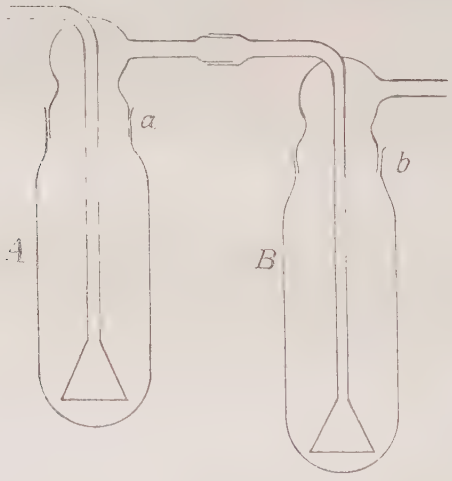
	1. NH_3 Ammoniak	2. NH_2OH Hydroxylamin	3. $NH(OH)_2$ Dihydroxylamin Anhydrit: HN : O	4. $N(OH)_3$ Trihydroxylamin Anhydrit: OHN : O salpetrige S.	5. $NH_2 . NH_2$ Diamid, Hydrazin	6. HN . N ‖ N Azoimid, Stickstoffw.	7. HN . N . OH \ / O Iso-Nitramid	8. $N(OH)_5$ Anhydrit: $ON(OH)_3$ Salpetersäure	9.	10.
Monosulfosäuren	NH_2SO_3H Amidosulfonsäure Rose Berglund)	a) $NH(OH)-SO_3H$ H.-monosulfos. Fremy (Rashig) b NH_2OSO_3H H.-iso-monosulfosäure (Rashig) Sommer u. Templin	O : NSO_3H Nitrosulfons. (hypotetisch) Rashig Salze der Orthoverbindung vom Typus $N(OH)(OM)(SO_3M)$	O : $NO.SO_3H$ Nitrosylschwefelsäur. Davy. u. s. w. Nach Rashig als Nitrosulfonsäure $O_2N.SO_3H$ aufzufassen	$NH_2 . NH . SO_3H$ H-monsulfosäure, diese Dissertation	N_3SO_3H Azidosulfonsäure diese Dissertat.	OH·N–NSO_3H \ / O Isonitraminsulfosäure Stickoxydschwefelsäure Pelouge (Hantsch)	$ON(OH)_2-OSO_3H$ Salpeterschwefels. Friedheim u. Motzkin		O(OH)-NSO_3H Nitrosisulfons. Sulfonitrons. Rashig
Disulfosäuren	NH-$(SO_3H)_2$ Imidosulfonsäure Rose (Berglund)	a) $N(OH)-(SO_3H)_2$ H.-disulfosäure Fremy (Rashig) b) $NH(SO_3H)(OSO_3H)$ H.-iso-disulfosäure Rashig, Haga			a) $NH(SO_3H)$ sym. H-disulfosäure Stollé u. Hofmann b) $NH_2 . N(SO_3H)_2$ asym. H.-disulfosäure noch nicht dargestellt				ON $(SO_3H)_2$ Nitrosodisulfos., Sulfazilinsäure Nach Hantsch in mono- und dimolekularer Form	
Trisulfosäuren	$N(SO_3H)_3$ N trilosulfonsäure Fremy (Berglund)	$N(SO_3H)_2-(OSO_3H)$ H.-trisulfosäure Fremy (Haga)			noch nicht dargestellt (dito Tetrasulfonsäure					

Anmerkung: Der erste Name ist derjenige des Entdeckers der Sulfosäure, der in Klammern zugefügte ist der Name des Forschers, der die Konstitution der betr. Verbindung zuerst richtig erkannte.

Experimenteller Teil.

1. Einwirkung von Schwefeltrioxyd auf Hydrazin.

Die rauchende Schwefelsäure gibt bekanntlich schon beim Stehen an der Luft SO_3-Dämpfe ab. Leitet man diese, mit Luft verdünnt, in Hydrazin, so wird dieses sulfoniert. Dies läßt sich in bequemer Weise in einem Apparat folgender Konstruktion bewirken:



A und B sind zwei durch einen Schliff miteinander verbundene Gaswaschflaschen, die beide mit einem eingeschliffenen Glasstopfen (a und b) versehen sind. In diese Stopfen sind die

Zu- und Ableitungsröhren eingeschmolzen. A wird mit rauchender Schwefelsäure, B mit wasserfreiem Hydrazin[14] beschickt. Saugt man nun einen durch konzentrierte Schwefelsäure gut getrockneten Luftstrom durch den Apparat, so belädt er sich in A mit SO_3 und führt dies in das Hydrazin in B. An der Erwärmung des letzteren sieht man, daß sich eine Reaktion vollzieht, und nach einigen Stunden[15] ist das Hydrazin in eine dicke, nahezu feste, weiße Masse verwandelt, so daß man mit Einleiten aufhören muß. Das Reaktionsprodukt enthält dann neben viel unverändertem Hydrazin und etwas Hydrazinsulfat hydrozinosulfonsaures Hydrazin, $N_2H_3SO_3H,N_2H_4$.

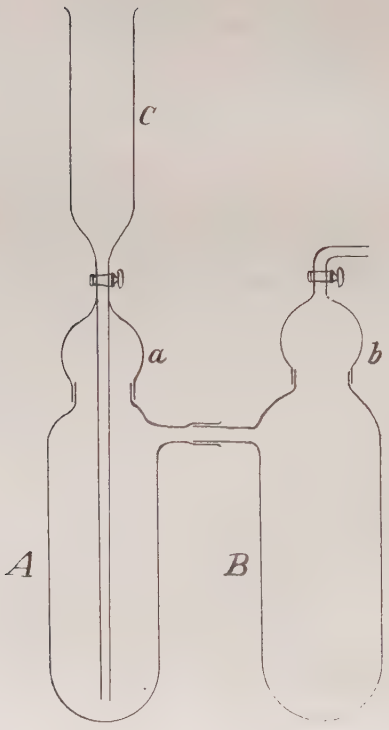
Anfangs war versucht worden, die Einwirkung des SO_3 im Vakuum vor sich gehen zu lassen. Der dazu benutzte Apparat war dem oben beschriebenen ähnlich; das Rohrende bei a war jedoch nach oben gerichtet und zu einem etwa 10 cm langen Zylinder C erweitert und, wie auch das Rohrende bei b, mit einem eingeschliffenen Glashahn versehen (s. Abb.).

Die Beschickung geschah folgendermaßen: B wurde mit Hydrazin beschickt, darauf der Apparat zusammengesetzt, der Hahn bei a geschlossen und bei b evakuiert. Dann wurde C mit rauchender Schwefelsäure gefüllt und durch Oeffnen des Hahnes bei a die Hauptmenge der Säure aus C nach a einlaufen

---

14. Das wasserfreie Hydrazin wurde aus dem Hydrat nach der bequemen Methode von Rashig durch Destillieren über festes Natriumhydroxyd hergestellt.

15. Wärmt man dabei A schwach, so läßt sich diese Zeit noch etwas vermindern; doch muß man sich hüten, die Temperatur zu hoch zu steigern: die Reaktion kann sonst so heftig werden, daß der Eintritt der SO_3-Dämpfe in das Hydrazin mit einer Feuererscheinung und schwachem Knall verbunden ist.



lassen und der Hahn wieder geschlossen. Infolge des herrschenden Vakuums destillierte viel SO_3 aus der Säure nach B und verwandelte das Hydrazin in eine weiße Masse, die genau wie die im andern Apparat entstandene weiter verarbeitet wurde. Dieser Apparat hat aber dem andern gegenüber verschiedene Nachteile: Zunächst muß, um die Destillation zu unterstützen, A schwach erwärmt und gleichzeitig B gekühlt werden. Dann ist es nötig, durch öfteres Umschütteln B in Bewegung zu halten, da sich sonst eine feste Kruste bildet, die das SO_3 vom Hydrazin fernhält. Ferner konnte das Oeffnen des Apparates nur unter Einhaltung einiger Vorsichtsmaßregeln erfolgen: Zu-

nächst wurde die rauchende Schwefelsäure aus A nach C gesaugt, A dann mit konzentrierter Schwefelsäure beschickt und einige Zeit zur Absorption des noch im Apparat befindlichen SO_3 stehen lassen. Dann erst konnte der Apparat mit Luft gefüllt und geöffnet werden. Hatte sich über dem Hydrazin eine Kruste gebildet, so kam es vor, daß dann beim Zerstören derselben eingeschlossenes SO_3 so heftig auf das Hydrazin einwirkte, daß es unter starker Erwärmung zu Schwefel und Schwefelsesquioxyd reduziert wurde. — Wegen dieser Uebelstände wurde dieser Apparat nicht weiter benutzt.

2. Erdalkalisalze der Hydrazinosulfonsäure.

a) Bariumhydrazinosulfonat.

$$\left.\begin{matrix} N_2H_3SO_3 \\ N_2H_3SO_3 \end{matrix}\right\rangle Ba + 2H_2O$$

Das Reaktionsprodukt aus 5 g wasserfreiem Hydrazin und SO_3 wird in Wasser gelöst und in einen Ueberschuß von in Wasser geschlämmtem Baryt eingetragen. Darauf filtriert man von entstandenem Bariumsulfat und ungelöstem Baryt ab und engt das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne ein. Die sich ausscheidende Kristallmasse wird zur Entfernung noch vorhandenen freien Hydrazins mit Alkohol ausgekocht, in Wasser gelöst und der Ueberschuß an Baryt durch Einleiten von Kohlensäure gefällt[16]. Vom ausfallenden Bariumkarbonat wird

16. Würde man das Hydrazin nicht sorgfältig entfernt haben, so würde es sich jetzt mit dem Bariumsalz und Kohlensäure wieder zu Hydrazinhydrozinosulfonat und Bariumkarbonat umsetzen:

$$(N_2H_3SO_3)_2Ba + 2N_2H_4 + CO_2 + H_2O = BaCO_3 + 2N_2H_3SO_3H.N_2H_4$$

und so die Ausbeute an Bariumsalz verschlechtern.

abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Das dabei auskristallisierende Bariumhydrazinosulfonat wird nochmals umkristallisiert, und zwar dadurch, daß man es aus wässriger Lösung durch Zusatz von absolutem Alkohol fällt. Es scheidet sich hierbei in farblosen Prismen, die 2 Moleküle Wasser enthalten, aus. Die Kristalle lösen sich in Wasser sehr leicht, in verdünntem Alkohol wenig und in absolutem Alkohol gar nicht. Die Ausbeute beträgt 3 g reines Salz auf 5 g Hydrazin.

Die Analysen wurden folgendermaßen ausgeführt:

Die im theoretischen Teil angegebene Eigenschaft des Bariumsalzes, in wässriger Lösung mit Salzsäure erhitzt, alles Barium und die Hälfte des Schwefels als Bariumsulfat abzugeben, so daß das Filtrat vom Bariumsulfat auf Zusatz von Bariumchlorid nochmals eine gleiche Menge Bariumsulfat abscheidet, wurde benutzt, um Barium und Schwefel in einer Portion zu bestimmen.

Die Stickstoffbestimmung wurde nach Dumas durch Verbrennen mit Kupferoxyd ausgeführt.

Die Analyse der lufttrockenen Substanz ergab:

0,2192 g Substanz gaben 0,1315 g $BaSO_4$ beim Kochen der Substanz mit verdünnter Salzsäure und nochmals 0,1330 g $BaSO_4$, als das Filtrat von den obigen 0,1315 g $BaSO_4$ mit Chlorbarium versetzt wurden.

0,1010 g Substanz: 12,1 ccm N (19°, 753 mm).

0,5813 g Substanz: 0,0524 g H_2O.

Für $(N_2H_3.SO_3)_2Ba + 2H_2O$:

Ber.: S 16,21; Ba 34,73; N 14,16; H_2O 9,11.

Gef.: S 16,58; Ba 35,30; N 13,88; H_2O 9,11.

Zur Wasserbestimmung wurde das Bariumsalz im Vakuum-

trockenapparat bei 100 ° bis zur Gewichtskonstanz erhitzt. Es spaltet dabei sein Kristallwasser ab, bleibt aber im übrigen unversetzt, löst sich also noch klar in Wasser auf.

b) Strontiumsalz und Calciumsalz der Hydrazinosulfonsäure.

$$\left.\begin{matrix} N_2H_3SO_3 \\ N_2H_3SO_3 \end{matrix}\right\rangle Sr + 2\,H_2O \quad \text{und}$$

$$\left.\begin{matrix} N_2H_3SO_3 \\ N_2H_3SO_3 \end{matrix}\right\rangle Ca + 1H_2O$$

Man trägt das Reaktionsprodukt aus Hydrazin und Schwefeltrioxyd in einen Ueberschuß von in Wasser aufgeschlämmtem Strontian resp. Kalk, filtriert vom ausfallenden Sulfat und ungelösten Hydroxyd und dampft das Filtrat zur Trockne. Die letzten Reste freien Hydrazins entfernt man mit kochendem Alkohol, fällt den Ueberschuß an Erdalkalihydroxyd[17] mit Kohlensäure und dampft das Filtrat vom Karbonat zur Trockne. Löst man den Rückstand in wenig Wasser und versetzt mit Alkohol, so fällen die Erdalkalihydrazinosulfonate aus. Das Strontiumsalz kristallisiert mit 2 Molekülen Wasser in weißen Prismen, das Calciumsalz kristallisiert mit einem Molekül Wasser.

Analyse des Strontiumsalzes:

0,1251 g Substanz: 0,0655 g $SrSO_4$ (beim Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure).

17. Beim Calciumsalz wegen der Schwerlöslichkeit des Calciumhydroxydes nicht nötig.

Für $(N_2H_3SO_3)_2Sr + 2H_2O$:
Ber.: Sr 25,33.
Gef.: Sr 24,98.

Analyse des Calciumsalzes:

0,1447 g Substanz: 0,0691 g $CaSO_4$ (beim Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure).

0,1861 g Substanz: 0,3143 g $BaSO_4$.
0,0958 g Substanz: 16,5 ccm N (20°, 750 mm).

Für $(N_2H_3SO_3)_2Ca + 1H_2O$:
Ber.: S 22,88; Ca 14,30; N 19,99.
Gef.: S 23,20; Ca 14,06; N 19,81.

3. Alkalisalze der Hydrazinsulfonsäure.

a) Kaliumsalz- und Natriumsalz.

$N_2H_3SO_3K$ und $N_2H_3SO_3Na + 1H_2O$.

Zur Darstellung der Alkalihydrazinosulfonate gibt man zu einer Lösung des Bariumhydrazinosulfonats (2 g) die berechnete Menge Kaliumsulfat resp. Natriumsulfat (10 ccm n-Sulfat), filtriert vom Bariumsulfat ab und engt das Filtrat auf dem Wasserbade ein. Beim Erkalten scheidet sich das Kaliumsalz in Form von farblosen Nadeln ohne Kristallwasser resp. das Natriumsalz in Form von farblosen, schön ausgebildeten monoklinen Blättchen mit einem Molekül Kristallwasser aus. Zur Reinigung werden die Salze aus wässriger Lösung mit Alkohol gefällt.

Analyse des Kaliumsalzes:

0,2107 g Substanz: 0,3310 g $BaSO_4$.
0,1647 g Substanz: 0,0945 g K_2SO_4.

Für $N_2H_3SO_3K$:
Ber.: S 21,35; K 26,03.
Gef.: S 21,58; K 25,75.

Analyse des Natriumsalzes:
0,1472 g Substanz: 0,2285 g $BaSO_4$.
0,1429 g Substanz: 0,0665 g Na_2SO_4.
Für $N_2H_3SO_3Na + 1H_2O$:
Ber.: S 21,08; Na 15,12.
Gef.: S 21,32; Na 15,07.

b) Ammoniumsalz.

$N_2H_3SO_3NH_4$.

Das Ammoniumsalz läßt sich aus dem Bariumsalz durch Erwärmen mit überschüssigem Ammoniumkarbonat gewinnen. Man filtriert vom Bariumkarbonat ab und läßt das Filtrat im Hochvakuum über konzentrierter Schwefelsäure eindunsten. Das Salz bildet farblose, hygroskopische Kristalle, die sich bei etwa 90° unter lebhafter Gasentwicklung zersetzen.

0,1475 g Substanz: 0,2713 g $BaSO_4$.
0,1004 g Substanz: 28,45 ccm N (21°, 746 mm).
Für $N_2H_3SO_3H, NH_3$:
Ber.: S 24,83; N 32,54.
Gef.: S 25,27; N 32,30.

4. Hydrazinosulfonsäure.

$N_2H_3SO_3H$.

2 g Bariumsalz werden mit 10 ccm n-H_2SO_4 versetzt, vom ausfallenden $BaSO_4$ wird abfiltriert und das Filtrat, das weder Schwefelsäure- noch Bariumreaktion geben darf, im guten

Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure zur Trockne gebracht. Die Lösung gefriert dabei, und nach dem Wegdunsten des Eises bleibt die Hydrazinosulfonsäure meist als äußerst lockre Kristallmasse, manchmal aber auch in dicken Nadeln zurück, die in wenig warmem Wasser gelöst und mit absolutem Alkohol gefällt und über Schwefelsäure getrocknet werden. So dargestellt bildet die Säure mikroskopische Nadeln, während sie aus Wasser in großen, dicken Nadeln auskristallisiert. Die Säure löst sich bei Zimmertemperatur in etwa 24 Teilen Wasser, in warmem Wasser ist sie viel leichter löslich.

0,1175 g Substanz: 25 ccm N (17°, 755 mm).

0,1633 g Substanz: 0,3369 g BaSO.

0,1100 g Substanz: 0,0361 g H_2O (beim Verbrennen mit Kupferoyd).

Für $N_2H_3SO_3H$:

Ber.: N 24,99; S 28,60; H 3,60.

Gef.: N 24,88; S 28,34; H 3,68.

Bestimmung der Löslichkeit und Zersetzungsgeschwindigkeit der Säure:

Zur Bestimmung der Löslichkeit der Säure in Wasser von Zimmertemperatur wurden ½ g Säure im Schüttelapparat ¼ Stunde mit einigen Kubikzentimeter Wasser geschüttelt, die Lösung durch ein trocknes Filter filtriert und der Schwefelgehalt in 2 ccm bestimmt. Man erhielt 0,172 g $BaSO_4$, was einer Menge von 0,081 g Säure in 2 ccm, also von 4,1 Teil in 100 Teilen, oder 1 Teil in 24 Teilen Wasser entspricht.

Die Zersetzungsgeschwindigkeit der Säure wurde derart bestimmt, daß verschiedene Proben (je 5 ccm) einer Lösung von bekanntem Gehalt (0,33 g in 50 ccm H_2O) mit und ohne Zusatz

von verdünnter Salzsäure eine bestimmte Zeit sich überlassen wurde. Die entstandene Schwefelsäure wurde, nachdem man die Lösung mit Ammoniak übersättigt hatte, mit Bariumchlorid gefällt, das $BaSO_4$ abfiltriert und mit Wasser, zuletzt mit etwas Salzsäure gewaschen, geglüht und gewogen. Das Resultat war folgendes:

Milligramm $BaSO_4$ nach	1 h	4 h	24 h	2 × 24 h	theoretisch
ohne HCl	weniger als 1,5 mg				
mit HCl	3,4	12,4	54,7	68,0	68,7

5. Kondensationsprodukte mit Aldehyden.

a) Oxybenzalhydrazinosulfonsaures Ba.

$(C_6H_4(OH)CH : N.NHSO_3)_2 = Ba . 2\,aq.$

2 g Bariumhydrazinosulfonat werden in wenig Wasser gelöst und die Lösung mit 1¼ g Salizylaldehyd versetzt. Der anfangs ölig auf der wässrigen Lösung schwimmende Aldehyd reagiert bei anhaltendem Schütteln mit dem Bariumsalz unter Bildung des weiße, glänzende Schuppen bildenden Hydrazons:

$$(N_2H_3SO_3)_2Ba + 2C_6H_4(OH)CHO = (C_6H_4(OH)CH : N.NH.SO_3)_2Ba + 2H_2O.$$

Die Kristalle werden abgesaugt und zunächst mit wenig Wasser, dann mit absolutem Alkohol gewaschen. Zur völligen Reinigung werden sie aus wenig warmem Wasser, in dem sie ohne merkliche Zersetzung löslich sind, umkristallisiert. Beim Kochen seiner wässrigen Lösung zerfällt das Produkt rückwärts in seine Komponenten, analog dem erwähnten, von Stollé beschriebenen benzal-hydrazinosulfonsaurem Kalium. Das Hydrazon ist gegen salpetrige Säure sehr empfindlich: aus der

sauren Lösung fällt schon in der Kälte auf Zusatz von Nitrit sofort $BaSO_4$ aus.

0,1655 g Substanz: 0,1720 g CO_2 und 0,0518 g H_2O.

0,2047 g Substanz: 0,0784 g $BaSO_4$ und 0,0848 g $BaSO_4$ im Filtrat.

0,1144 g Substanz: 9,4 ccm N (18½ °, 753 mm).

Für $\left.\begin{matrix} C_6H_4(OH)CH:N.NH.SO_3 \\ C_6H_4(OH)CH:N.NH.SO_3 \end{matrix}\right\rangle Ba + 2H_2O$:

Ber.: C 27,83; H 3,60; N 9,28; S 10,62; Ba 22,75.
Gef.: C 28,18; H 3,46; N 9,57; S 10,95; Ba 22,54.

b) Benzalhydrazinosulfonsaures Barium.

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5CH:N.NH.SO_3 \\ C_6H_5CH:N.NH.HO_3 \end{matrix}\right\rangle Ba + 2H_2O.$$

Man löste 2 g Bariumhydrazinosulfonat in wenig Wasser und schüttelte die wässrige Lösung mit 1,1 g Benzaldehyd. Das Hydrazon fiel in Form von farblosen Nadeln aus, die abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen wurden. Da fast immer infolge geringer Zersetzung des Bariumsalzes etwas Benzalazin nebenbei entstand, wurden die Kristalle mit heißem Alkohol ausgekocht und dann aus warmem Wasser umkristallisiert.

0,0866 g Substanz: 7,2 ccm N (16 °, 760 mm).

0,1314 g Substanz: 0,0534 g $BaSO_4$ und 0,0550 g $BaSO_4$ im Filtrat.

Für $\left.\begin{matrix} C_6H_5CH:N.NH.SO_3 \\ C_6H_5CH:N.NHSO_3 \end{matrix}\right\rangle Ba + 2H_2O$:

Ber.: N 9,80; Ba 24,03; S 11,22.
Gef.: N 9,60; Ba 23,92; S 11,33.

c) Bariumsalz + Piperonal.

$$\left.\begin{matrix} C_6H_3(O_2CH_2)CH : N . NH . SO_3 \\ C_6H_3(O_2CH_2)CH : N . NH . SO_3 \end{matrix}\right\rangle Ba + 2H_2O.$$

Man schüttelt 2 g in wenig Wasser gelöstes Bariumhydrazinosulfonat und 1,5 g Piperonal, filtriert das ausfallende Hydrazon ab und wäscht es mit Wasser und Alkohol. Es bildet farblose Blättchen.

0,2230 g Substanz: 0,0786 g $BaSO_4$ und 0,0840 g $BaSO_4$ im Filtrat.

Für $\left.\begin{matrix} C_6H_3(O_2CH_2)CH . N . NH . SO_3 \\ C_6H_3(O_2CH_2)CH . N . NHSO_3 \end{matrix}\right\rangle Ba + 2H_2O$:

Ber.: S 9,72; Ba 20,82.
Gef.: S 10,02; Ba 20,74.

d) Oxybenzalhydrazinosulfonsaures Natrium.

$$C_6H_4(OH)CH : N.NHSO_3Na.$$

Um das Natriumsalz der Oxybenzalhydrazinosulfonsäure darzustellen, löst man 2 g Natriumhydrazinosulfonat in Wasser, schüttelt die Lösung mit 1,6 g Salizyldehyd und engt die Lösung ein. Beim Erkalten scheidet sich das Hydrazon in weißen Kriställchen ab.

0,1090 g Substanz: 0,1083 g $BaSO_4$ u. 0,0310 g Na_2SO_4.

Für $C_6H_4(OH)CH : N.NHSO_3Na$:
Ber.: S 13,47; Na 9,66.
Gef.: S 13,65; Na 9,21.

6. Silberhydrazinosulfonat.

$NH_2.NH.SO_3Ag$.

Zur Gewinnung des Silberhydrazinosulfonats löst man 2 g Bariumhydrazinosulfonat in wenig Wasser und fügt 3½ ccm 50% ige Silbernitratlösung zu. Das Silbersalz fällt in farblosen, glänzenden Nadeln aus, die sofort abgesaugt und mit wenig Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet werden. Das Silbersalz bleibt bei dieser Behandlung farblos und verfärbt sich im trockenen Zustande erst nach längerer Zeit, während es in Berührung mit der Mutterlauge sich sofort unter Stickstoffentwicklung und Reduktion dunkel färbt.

0,3607 g Substanz: 16,35 ccm $n/_{10}$-NH_4.CNS-Lösung.

Für $N_2H_3SO_3Ag$:

Ber.: Ag 49,26.

Gef.: Ag 48,90.

7. Methylester der Hydrazinosulfonsäure.

$N_2H_3SO_3CH_3$.

Um den Methylester der Hydrazinosulfonsäure zu gewinnen, suspendiert man 3 g Silberhydrazinosulfonat in absolutem Methylalkohol und gibt 2,1 g Jodmethyl zu und erhitzt das Gemisch am Rückflußkühler auf dem Wasserbade 2 bis 3 Stunden. Darauf wird filtriert und die alkoholische Lösung unter vermindertem Druck erhitzt, wobei der überschüssige Alkohol weggeht. Der Ester hinterbleibt in Form eines Oeles, das weder zur Kristallisation zu bringen, noch durch Destillation zu reinigen ist. Da das Oel außerdem sehr hygroskopisch ist, wurde es, nach mehrtägigem Stehen im Hochvakuum über kon-

zentrierter Schwefelsäure direkt analysiert. Die Analysen von 3 Produkten verschiedener Darstellung gaben folgende Zahlen:

I. 0,1753 g Substanz: 0,3139 g $BaSO_4$.
0,2298 g Substanz: 43,8 ccm N (22°, 754 mm).
0,2991 g Substanz: 0,1108 g CO_2 und 0,1355 g H_2O.

II. 0,1118 g Substanz: 0,1991 g $BaSO_4$.
0,1046 g Substanz: 19,9 ccm N (20°, 745 mm).
0,1395 g Substanz: 0,0540 g CO_2 und 0,0672 g H_2O.

III. 0,1092 g Substanz: 0,1960 g $BoSO_4$.
0,1066 g Substanz: 20 ccm N (18°, 747 mm).
0,1013 g Substanz: 0,0373 g CO_2 und 0,0498 g H_2O.

Für $N_2H_3SO_3CH_3$:

Ber.: S 25,42; N 22,21; C 9,51; H 4,76.
Gef.: I. S 24,60; N 21,88; C 10,10; H 5,07.
II. S 24,46; N 21,73; C 10,56; H 5,39.
III. S 24,66; N 21,63; C 10,04; H 5,50.

Nach dem Resultate dieser Analysen ist nicht zu zweifeln, daß in dem bei der Umsetzung von Silberhydrazinosulfonat mit Jodmethyl entstehenden Oele der Methylester der Hydrazinosulfonsäure vorliegt.

Ueber seine große Beständgikeit wurde schon im theoretischen Teil berichtet.

8. Azidosulfonsäure oder Stickstoffsulfonsäure.

a) Kaliumazidosulfonat.

N_3SO_3K.

Zur Herstellung des Kaliumazidosulfonats trägt man 1 g Hydrazinosulfonsäure in kleinen Portionen in eine sehr konzentrierte Lösung von 0,8 g Kaliumnitrit, die in einer Kälte-

mischung steht. Die an und für sich in kaltem Wasser schwer lösliche Säure löst sich hierbei leicht und ohne Stickstoffentwicklung auf. Wenn die berechnete Menge Säure eingetragen ist, ist in der entstandenen Flüssigkeit kein Hydrazin und nur Spuren von Schwefelsäure nachzuweisen. Die schwach saure Reaktion, die selbst bei vorsichtigstem Arbeiten stets eintritt, wird darauf durch Zusatz von gesättigter Barytlösung zum Verschwinden gebracht, vom Bariumsulfat abfiltriert und der Ueberschuß an Baryt mit Kohlensäure gefällt. Das Filtrat vom Bariumkarbonat wird darauf im Hochvakuum über konzentrierter Schwefelsäure und Kaliumhydroxyd bei gewöhnlicher Temperatur zur Trockne gebracht. Es hinterbleibt eine lockere Kristallmasse, deren wässrige Lösung weder mit Bariumchlorid (H_2SO_4!), noch mit Silbernitrat (N_3H!) eine Trübung gibt. Die Kristalle werden aus heißem Alkohol umkristallisiert, wobei man farblose Blättchen ohne Kristallwasser erhält. Die Kristalle sind durch Schlag nicht zur Explosion zu bringen, erhitzt man sie aber in einseitig geschlossenem Rohr, so explodieren sie mit scharfem Knall.

0,2010 g Substanz: 0,2959 g $BaSO_4$.
0,1817 g Substanz: 0,0983 g K_2SO_4.
0,0875 g Substanz: 20 ccm N (18°, 742 mm).
Für N_3SO_3K:
Ber.: N 25,95; S 19,89; K 24,26.
Gef.: N 26,15; S 20,22; K 24,28.

b) Ammoniumsalz der Azidosulfonsäure.
$N_3SO_3NH_4$.

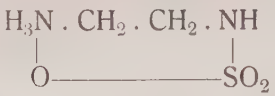
In ganz ähnlicher Weise wie das Kaliumsalz der Hydrazinosulfonsäure wurde das Ammoniumsalz gewonnen. Man trug

1 g Hydrazinosulfonsäure in 0,9 ccm n-Ammoniumnitrit ein und behandelte die entstehende Lösung in gleicher Weise, wie beim Kaliumsalz beschrieben wurde. Das Ammoniumsalz bildet farblose Blättchen ohne Kristallwasser, die sich aus heißem Alkohol umkristallisieren lassen und beim Erhitzen verpuffen.

0,1089 g Substanz: 0,1836 g $BaSO_4$.
0,0748 g Substanz: 25,7 ccm N (18°, 752 mm).
Für $N_3SO_3NH_4$:
Ber.: N 39,99; S 22,88.
Gef.: N 39,88; S 23,11.

9. Aethylendiaminosulfonsäure oder Aminoäthylsulfaminsäure.

$NH_2CH_2.CH_2.NH.SO_3H$ oder



5 g Aethylendiamin[18] wurden in dem oben beschriebenen Apparat in gleicher Weise, wie beim Hydrazin beschrieben, mit Schwefeltrioxyd behandelt. Das Aethylendiamin verwandelt sich hierbei nach einiger Zeit in eine nahezu feste, farblose Masse.

Darauf wurde das Reaktionsprodukt in Baryt eingetragen, vom ausfallenden $BaSO_4$ und ungelösten Baryt wurde abfiltriert

18. Das wasserfreie Aethylendiamin wurde aus seiner 50proz. wässrigen Lösung nach der Methode von Michaelis und Gräntz dargestellt. Die wässrige Lösung wurde zunächst mit Kaliumhydroxyd getrocknet und die abgegossene Base mit einem Ueberschuß von metallischem Natrium versetzt und schließlich abdestilliert.

und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Um alles überschüssige Diamin überzutreiben, wurde die Temperatur zuletzt bis auf 100° erhöht. Es hinterblieb in einigen Fällen ein Sirup, der beim Erkalten steinhart wurde, in anderen Fällen eine kristallinische Masse. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst und Kohlensäure eingeleitet; darauf wurde vom ausfallenden $BaCO_3$ abfiltriert und der letzte Rest Baryt durch Erwärmen mit Ammoniumkarbonat entfernt. Schließlich wurde das Filtrat vom $BaCO_3$ eingeengt, bis sich eine Kristallhaut bildet; es schieden sich beim Erkalten weiße Kristalle der Sulfosäure aus. Sie wurden in Wasser gelöst und die Lösung mit Alkohol bis zur beginnenden Kristallisation versetzt. Dann fiel die Aethylendiamonosulfonsäure in weißen, gut ausgebildeten Blättchen aus. Die Analyse ergab:

0,1681 g Substanz: 0,2836 g $BaSO_4$.
0,0934 g Substanz: 16,1 ccm N (18½°, 747 mm).
0,1416 g Substanz: 0,0882 g CO_2 und 0,0786 g H_2O.

Für $NH_2.CH_2.CH_2.NH.SO_3H$:

Ber.: S 22,88; N 19,99; C 17,12; H 5,75.
Gef.: S 23,18; N 19,84; C 16,99; H 6,21.

Die Aethylendiaminosulfonsäure mit Platinchlorid zu einem Doppelsalz zu vereinigen, ist nicht gelungen. Gibt man zu einer wässrigen Lösung der Säure HCl und $PtCl_4$, so fällt sofort ein aus gelben Würfelchen bestehender Körper aus, der jedoch frei von Schwefel ist, während die wässrige Lösung starke Schwefelsäurereaktion gibt. Es tritt also Zerfall ein nach der Gleichung:

$$C_2H_7N_2.SO_3H + PtCl_4 + 2HCl + 2H_2O = C_2H_8N_2.2HCl.PtCl_4 + H_2SO_4.$$

Eine Pt-Bestimmung des gelben Körpers ergab:

0,0988 g Substanz: 0,0408 g Pt.

Für $C_2H_8N_2.2HCl.PtCl_4$:

Ber.: Pt 41,53.

Gef.: Pt 41,30.

Herrn Prof. Dr. Wilhelm T r a u b e, unter dessen Leitung ich die Arbeit vollendet habe, möchte ich auch an dieser Stelle für seine große Mühe und liebenswürdigste Aufopferung meinen tiefgefühlten und herzlichsten Dank aussprechen.

Lebenslauf.

Am 8. Dezember 1891 wurde ich, August Vockerodt, als Sohn des Kaufmanns Friedrich Vockerodt und seiner Ehefrau Bertha, geb. Kirchner, zu Ohrdruf geboren. Ich bin evangelischer Konfession.

Ich besuchte die Realschule zu Ohrdruf bis zur Untersekunda und darauf die Oberrealschule zu Coburg, welche ich Ostern 1910 mit dem Reifezeugnis verließ.

Von Ostern 1910 bis Herbst 1912 studierte ich an der Universität Jena und von Herbst 1912 ab an der Universität Berlin Chemie. Das Verbandsexamen bestand ich im Sommer 1912.

Im Sommersemester 1913 und im Wintersemester 1913/14 beschäftigte ich mich mit der experimentellen Ausführung der beiliegenden Dissertation.

Während meines Studiums habe ich die Vorlesungen folgender Herren Professoren besucht:

Hausner, Knorr, Marc, Lasson, Linck, Pschorr, Sachs, Vongerichten, Wichelhaus, Wien, Wolff.

Die Promotionsprüfung bestand ich am 20. Juli 1914.